

JP-A-8-156408

[Composition] In an optical recording medium comprising a recording layer containing dyes, a reflecting layer, and a protective layer, the recording layer contains a metal complex of an azo compound represented by formula (1) and a dye having strong absorption at 720-850 nm.



(In the formula, X represents a residue forming a heterocyclic ring together with the nitrogen atom and carbon atom to which X bonds, Y represents a residue forming an aromatic ring or heterocyclic ring together with the two carbon atoms to which Y bonds, and Z represents a group having an active hydrogen.

[Advantage] Record and reproduction can be carried out with the aid of a ray of 780 nm and reproduction or record and reproduction can be carried out also with the aid of a ray of 620-690 nm.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-156408

(43) 公開日 平成8年(1996)6月18日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26				
G 1 1 B 7/24	5 1 6	7215-5D 7416-2H	B 4 1 M 5/ 26	Y

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-295085

(22) 出願日 平成6年(1994)11月29日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 梅原 英樹

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 柳町 昌俊

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72) 発明者 谷口 義輝

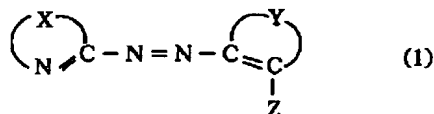
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

【構成】 色素を含有する記録層、反射層及び保護層からなる光記録媒体に於いて、記録層が式(1)で表されるアゾ化合物の金属錯体と720~850nmに大きな吸収を有する色素を含有する。



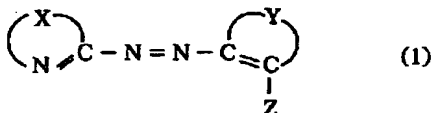
(式中、Xはそれが結合している窒素原子及び炭素原子と一緒にって複素環を形成する残基を、Yはそれが結合している二つの炭素原子と一緒にって芳香環又は複素環を形成する残基を、Zは活性水素を有する基を表す)。

【効果】 780nmの光で記録及び再生でき、且つ620~690nmの光でも再生又は記録及び再生ができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明な基板上に、色素を含有する記録層、反射層及び保護層を順次積層してなり、770 ～800nm の光で記録及び再生が可能であり、且つ620～690nm の光でも再生又は記録及び再生が可能な光記録媒体にして、該記録層が下記一般式（1）〔化 1〕で表されるアゾ化合物の金属との錯体と、720 ～850nm に大きな吸収を有する色素とを含有することを特徴とする光記録媒体。

## 【化 1】



〔式（1）に於いて、Xはそれが結合している窒素原子及び炭素原子と一緒にって複素環を形成する残基を、Yはそれが結合している二つの炭素原子と一緒にって芳香環又は複素環を形成する残基を、Zは活性水素を有する基を表す。〕

【請求項 2】 アゾ化合物の金属錯体の膜を形成した状態での吸収ピーク波長が620nm 以下である請求項 1 記載の光記録媒体。

【請求項 3】 基板を通して測定した 780nmの光に対する反射率が65%以上、且つ680nm 及び／又は 635nmの光に対する反射率が20%以上である請求項 2 記載の光記録媒体。

【請求項 4】 680nm 及び／又は 635nmの光に対する反射率が25%以上である請求項 3 記載の光記録媒体。

【請求項 5】 720～850nm に大きな吸収を有する色素がシアニン色素、フタロシアニン色素、ナフタロシアニン色素から選ばれた色素である請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 6】 720～850nm に大きな吸収を有する色素がトリカルボシアニン色素である請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の光記録媒体。

【請求項 7】 720～850nm に大きな吸収を有する色素がフタロシアニン、ナフタロシアニン色素である請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は透明基板上に色素を含有する記録層、反射層、及び保護層を有する単板型光記録媒体で、特に記録可能コンパクトディスク（CD-R）の規格であるオレンジブック規格を満足し（すなわち 770～800nm の光で記録及び再生が出来）、且つ 620～690nm の可視光レーザー光で再生、又は記録及び再生が可能な光記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 単板型光記録媒体の一例として、色素を記録層とし且つ反射率を大きくするため記録層の上に金

属の反射層を設け、更にこの上に保護層を設けた追記可能な光記録媒体は、例えば Optical Data Storage 1989 Technical Digest Series Vol.1 45(1989)、特開平2-132656、特開平2-168446、特開平3-215466等に提案され、CD-R 媒体として市場に供されている。この媒体は、780nmの半導体レーザーで記録することが出来、且つ 780nmの半導体レーザーを搭載している市販のCDプレーヤーやCD-ROMプレーヤーで再生できるという特徴を有する。

【0003】 しかしながら、デジタル動画等のように大容量の情報を記録するには記録時間が15分以下と短い。又、機器の小型化が進なかで従来の媒体は小型にすると容量が不足する。従来のCD-R 媒体は 780nm前後の波長を有する半導体レーザーを用いて記録及び再生を行っていたが、最近 620～690nm の半導体レーザーが開発され、より高密度の記録及び／又は再生が可能となり、高密度媒体対応のプレーヤーの開発が検討されている。

【0004】 この際、従来のCD-R 媒体は、互換性の点から少なくとも高密度媒体対応のプレーヤーで再生できることが望まれている。該高密度対応のプレーヤーは現在市場に供されているA1（アルミ）を反射層とする再生専用媒体であるCD、CD-ROMやこれと同じ方法で作られる高密度媒体と互換性を有するように設計されるが、この互換性の点からはCD-R 媒体も 620～690nm の光に対する反射率が20%以上、好ましくは25%以上を有することが望まれている。

【0005】 しかしながら記録済みの従来のCD-R 媒体を、620～690nm の半導体レーザーで再生すると、反射率が10%程度と小さく、変調度も小さく、且つ記録部の反射率が増大するlow to high 記録となる（ちなみに 780nmの光で再生した場合は、記録部の反射率は減少するhigh to low 記録）。更に、記録波形に大きな歪が観察される。このような数々の欠点のために、従来のCD-R 媒体は、620～690nm の光で再生することは困難であるとされていた。又、再生光安定性にも劣り、例えば 0.5mWの出力で再生しても、数回の再生で記録信号が劣化するという問題点も有する。

【0006】 その理由は前記した従来のCD-R 媒体の記録層に用いられている色素は膜を形成せしめた状態で測定すると、620～750nm に大きな吸収を有するため、620～690nm での反射率が小さくなり、且つ、変調度も小さく、逆に再生光安定性が悪くなる。又、波形歪に關してはその理由は記録ビット部の光路長が 620～690nm の光に対して不均一であるためと本発明者らは推定している。

【0007】 特公平 5-67438には、本願発明のアゾ化合物の金属錯体を記録層に用いた媒体が開示されている。しかしながら、該媒体はCD-R を目的にしたものではなく、且つ一つの波長の光により記録及び再生を目的とし

たもので、本願発明の特徴的な作用効果である、オレンジブックを満足し、且つ、620～690nmの光でも再生したり、又は記録及び再生することは出来ない。例えば該公報の実施例1記載の媒体は、記録層が800nm付近に吸収極大を有するために、オレンジブックを満足させない。又、実施例13～15の媒体は633nmの光で記録及び再生が出来るが、780nmの光では記録できないのである。

【0008】一方、国際出願公開W091/18950には、シアニン系色素とアゾ金属キレート化合物の混合色素を記録層とする媒体が開示されている。該公報にはシアニン色素としてジカルボシアニン（ペンタメチンシアニン）色素を使用し、そして該媒体は600～800nmに吸収を有し、耐光性及び耐湿性に優れることを開示している。しかしながら該媒体は780nmの半導体レーザーでの記録及び再生を目的としたものであり、620～690nmの光で再生した場合は反射率が小さく、変調度も小さい。且つ再生光安定性に劣る。その理由はそもそもこれがジカルボシアニン色素を使用しているためであり、該色素が600～720nmに大きな吸収を有するためである。なおジカルボシアニン色素を使用した場合この配合割合を小さくすると、620～690nmの光に対する反射率は大きくなり、且つ再生光安定性も良好になるが、780nmの光に対する記録感度が低下し、いずれにせよ実用に供しえない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、780nmの光を用いて記録及び再生が可能で、且つ620～690nmの光でも再生又は記録及び再生が可能な媒体を開発すべく種々検討を行った結果、広い波長範囲に渡り記録層の吸収特性を制御することにより、且つ制御し易い色素を見出すことにより本発明を完成した。

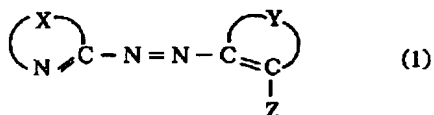
【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、透明な基板上に、色素を含有する記録層、反射層及び保護層を順次積層してなり、770～800nmの光で記録及び再生が可能であり、且つ620～690nmの光でも再生又は記録及び再生が可能な光記録媒体にして、該記録層が下記一般式

(1) [化2] で表されるアゾ化合物の金属との錯体と、720～850nmに大きな吸収を有する色素とを含有することを特徴とする光記録媒体であり、また、

【0011】

[化2]



[式(1)に於いて、Xはそれが結合している窒素原子及び炭素原子と一緒になって複素環を形成する残基を、Yはそれが結合している二つの炭素原子と一緒になって芳香環又は複素環を形成する残基を、Zは活性水素を有

する基を表す。]

アゾ化合物の金属錯体の膜を形成した状態での吸収ピーク波長が620nm以下である光記録媒体であり、また、基板を通して測定した780nmの光に対する反射率が65%以上、且つ680nm及び/又は635nmの光に対する反射率が20%以上である光記録媒体であり、また、680nm及び/又は635nmの光に対する反射率が25%以上である光記録媒体であり、また、720～850nmに大きな吸収を有する色素がシアニン色素、フタロシアニン色素、ナフタロシアニン色素から選ばれた色素である光記録媒体であり、また、720～850nmに大きな吸収を有する色素がトリカルボシアニン色素である光記録媒体であり、また、720～850nmに大きな吸収を有する色素がフタロシアニン、ナフタロシアニン色素である光記録媒体である。

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の光記録媒体に於いて用いられる透明な基板としては、信号の記録や読み出しを行う光の透過率が85%以上で、且つ光学異方性の小さいものが好ましい。例えば、アクリル系樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂等のそれ自体公知の樹脂基板が挙げられる。これらの基板は板状でもフィルム状でも良く、又その形状は円形でもカード状でも良い。これらの基板の表面には記録位置を表す案内溝やピットを有していても良い。このような案内溝やピットは、基板の成形時に付与するのが好ましいが、基板の上に紫外線硬化樹脂層を設けて付与することもできる。

【0013】本願発明に於て用いられる一般式(1)で表されるアゾ化合物に於いて、Xはそれが結合している炭素原子及び窒素原子と一緒になって複素環を形成する残基を表し、具体的にはチアゾール環、ベンゾチアゾール環、ピリドベンゾチアゾール環、ベンゾピリドチアゾール環、ピリドチアゾール環、ピリジン環、キノリン環等を形成する残基が挙げられる。これらの複素環は、置換基を有していてもよく、置換基の具体例としては、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン化アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、エステル基、カルバモイル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、スルホンアミド基、アミノ基、ヒドロキシル基、フェニルアゾ基、ピリジノアゾ基、ビニル基等が挙げられ、これらの置換基は更に置換基を有していても良い。複素環上の置換基の中で好ましい置換基は、置換基を有していても良い炭素数1～25のアルキル基、置換基を有していても良い炭素数1～25のフロロアルキル基、置換基を有していても良い炭素数1～25のアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していても良い炭素数1～25のアルキルチオ基、置換基を有していても良い炭素数1～25のフロロアルキルチオ基、置換基を有していても良い炭素数1

～25アルキルスルファモイル基、置換基を有していても良い炭素数6～30のフェニルスルファモイル基、置換基を有していても良いフェニルアゾ基、置換基を有していても良いピリジノアゾ基、炭素数2～26のエステル基、炭素数2～26のカルバモイル基、炭素数2～26のアシル基、炭素数1～25のアシルアミノ基、炭素数1～25のスルホンアミド基、 $-NR^1R^2$  ( $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していても良い炭素数1～25のアルキル基、又は置換基を有していても良いフェニル基を表し、 $R^1$  及び  $R^2$  は一緒になって5員環又は6員環を形成していても良い)、ヒドロキシル基、 $-CR^3=C(CN)R^4$  ( $R^3$  は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 $R^4$  はシアノ基又は炭素数2～7のアルコキシカルボニル基を表す) 等が挙げられる。

【0014】一般式(1)で表されるアゾ化合物に於いて、Yはそれが結合している二つの炭素原子と一緒に芳香環又は複素環を形成する残基を表し、具体的にはベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、ピリドン環、テトラヒドロキノリン環又はピラゾール環等を形成する残基が挙げられる。これらの芳香環又は複素環は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン化アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、ハロゲン化アルキルチオ基、アリールチオ基、アラールキル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、エステル基、カルバモイル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、スルホンアミド基、アミノ基、ヒドロキシル基、フェニルアゾ基、ピリジノアゾ基、ビニル基等が挙げられ、これらの置換基は更に置換基を有していても良い。これらの芳香環又は複素環上の置換基の中で好ましい置換基としては、置換基を有していても良い炭素数1～25のアルキル基、置換基を有していても良い炭素数1～25のプロロアルキル基、置換基を有していても良い炭素数1～25のアルコキシ基、置換基を有していても良い炭素数1～25のプロロアルコキシ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、置換基を有していても良い炭素数1～25のプロロアルキルチオ基、置換基を有していても良い炭素数1～25アルキルスルファモイル基、置換基を有していても良い炭素数6～30のフェニルスルファモイル基、置換基を有していても良いフェニルアゾ基、置換基を有していても良いピリジノアゾ基、炭素数2～26のエステル基、炭素数2～26のカルバモイル基、炭素数2～26のアシル基、炭素数1～25のアシルアミノ基、炭素数1～25のスルホンアミド基、 $-NR^1R^2$  ( $R^1$  及び  $R^2$  は前記定義に同じ)、ヒドロキシル基、 $-CR^3=C(CN)R^4$  ( $R^3$  及び  $R^4$  は前記定義に同じ) 等が挙げられる。

【0015】一般式(1)で表されるアゾ化合物に於いて、Zとしては活性水素を有する基であれば特に制限はないが、好ましいものとしては、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、

$-SO_3H$ 、 $-B(OH)_2$ 、 $-NH-SO_2R^5$  ( $R^5$  は水素原子、置換基を有していても良い炭素数1～25のアルキル基又は置換基を有していても良いフェニル基を表す)、 $-CONH_2$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-NH_2$  等が挙げられ、特に好ましいものとしては $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-NH-SO_2R^5$  ( $R^5$  は前記定義に同じ) が挙げられる。尚、Zが $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$  等のように陰イオンに解離しうる基である場合には、アゾ金属錯体化合物の形成に際してはこのままの形で用いてもよいが、陽イオンとの塩の形で用いても良い。かかる陽イオンとしては、 $Na^+$ 、 $Li^+$ 、 $K^+$  等の無機系の陽イオンや  $P^+(C_6H_5)_4$ 、 $N^+(C_2H_5)_4$ 、 $N^+(C_4H_9)_4$ 、 $C_6H_5N^+(CH_3)_3$  等の有機系陽イオンが挙げられる。

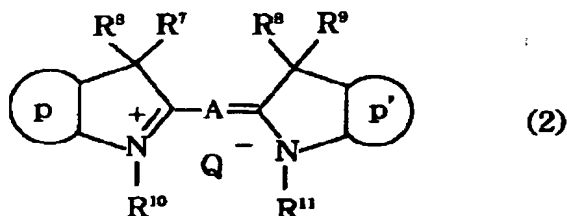
【0016】本発明に於いては、前記アゾ化合物は金属の錯体として用いられる。アゾ化合物と錯体を形成する能力を有する金属としては、例えば、ニッケル、コバルト、鉄、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銅、オスミウム、イリジウム、白金等の遷移金属が好ましく、特に、ニッケル、コバルト、銅、パラジウムが好ましい。これらは製造時に酢酸塩、ハロゲン化物、 $BF_4^-$  塩等の形で用いられ、 $Ni^{2+}$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Co^{3+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Pd^{2+}$  等としてアゾ化合物に配位した錯体として得られる。本発明に用いられるアゾ化合物の金属錯体は、例えば古川;Analytica Chimica Acta 140(1982) 281-289 に記載の方法に準じて形成することが出来る。

【0017】本発明に用いられるアゾ化合物の金属錯体の好ましい具体例としては、特公平5-67438 や国際出願公開W091/18950の表1～9に記載の化合物が挙げられる。本発明に於いては、記録層に前記アゾ化合物の金属錯体を単独で用いると780nmの光に対する記録感度と635及び/又は680nmの光の反射率がトレードオフの関係にあり、両者を満足することは出来ない。780nmの光に対して高反射率、高感度であり、且つ635及び/又は680nmの光に対し20%以上、好ましくは25%以上の反射率を確保するためには、前記したアゾ化合物の金属錯体の吸収ピーク波長が620nm以下(吸収ピークが2つ以上ある場合は最も長波長側のピークとする)のものが好ましく、且つアゾ化合物の金属錯体に加えて720～850nmに大きな吸収を有する色素を併用する。720～850nmに大きな吸収を有する色素の具体例としては、シアニン色素、フタロシアニン色素、ナフタロシアニン色素、ベンゾキノロン色素、アントラキノロン色素、ジチオール金属錯体等が挙げられる。前記した色素に於いて、吸収波長は置換基や金属の種類によって大きく異なりうるが、本発明に於いては要するに、720～850nmに大きな吸収(最大吸収もしくは最大吸収に近い吸収)を有し、且つアゾ化合物の金属錯体との相溶性に優れる色素が好ましい。好ましい例としては、トリカルボシアニン系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素等が挙げら

れる。尚、色素の吸収特性は分子の会合状態によって異なり、溶液と個体（膜）及び濃度で吸収特性は異なるが、本発明に於ける最大吸収波長は色素単独で膜を形成した状態で測定した値とする。前記したトリカルボシアニン色素の代表例としては、下記一般式（2）〔化3〕で示されるインドレニン系トリカルボシアニン色素が挙げられる。

【0018】

【化3】



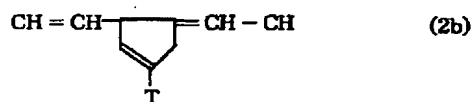
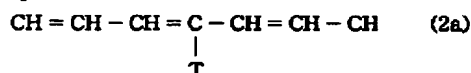
(2)

（式中、P及びP'はそれぞれ独立して置換基を有していてもよいベンゼン環又はナフタレン環を形成する残基を表し、Aは置換基を有していてもよい直鎖又環状のトリカルボシアニンを形成するための連結基を表し、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>はそれぞれ独立に置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよいアルケニル基、又は置換されていてもよいシクロアルキル基を表し、Q<sup>-</sup>は陰イオンを表す。）

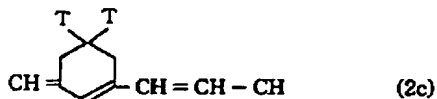
一般式（2）に於けるAの具体例としては、下記の一般式（2a）～（2d）〔化4〕のいずれかが好ましい。

【0019】

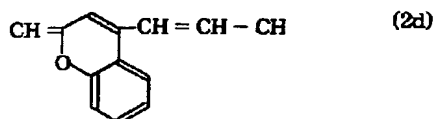
【化4】



(2b)



(2c)



(2d)

（式中、Tは水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子を表す）

又、一般式（2）のQ<sup>+</sup>の具体例としては、I<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>等のハロゲン陰イオン、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、B(R)<sub>4</sub><sup>-</sup>やジチオール金属錯体陰イオン等が好

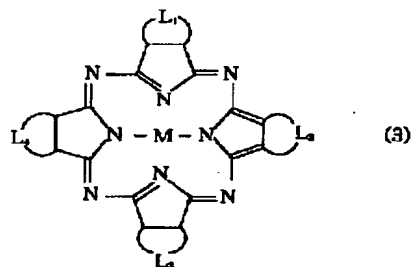
10

ましい。

【0020】かかるインドレニン系シアニン色素のより具体例は、例えば特開昭58-112790号、特開昭58-114989号、特開昭59-85791号、特開昭60-83236号に記載されている。又、かかる色素は前記した特許に記載された方法に準じて合成することが出来る。前記したフタロシアニン及びナフタロシアニン色素の代表例としては、下記一般式（3）〔化5〕で示される色素が挙げられる。

【0021】

【化5】



(3)

（式中、L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>、L<sup>3</sup>、L<sup>4</sup>はそれぞれ独立にそれが結合している二つの炭素原子と一緒に置換基を有していてもよいベンゼン環又は置換基を有していてもよいナフタレン環を形成する残基を表し、置換基としては置換基を有していてもよいアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基及びその塩、エステル基、スルホンアミド基、アミノ基、アンモニウム基、スルホン酸基及びその塩等が挙げられる。又Mは金属、金属酸化物、金属ハロゲン化物、置換基を有する金属を表す）

前記したフタロシアニン、ナフタロシアニン色素の吸収波長はベンゼン環やナフタレン環の置換基の種類及び中心金属（M）の種類で大きく変化するが、720～850nmに大きな吸収を有するように置換基及び中心金属（M）を容易に選択しうる。

【0022】かかるフタロシアニン、ナフタロシアニン色素の具体例は、例えば特開昭61-154888、特開昭61-197280、特開昭61-246091、特開昭63-25092、特開昭63-57287、特開昭63-57288、特開昭63-57289、特開昭63-57290、特開昭63-62794等に記載されている。又これらの色素は前記特許に開示されている方法で合成することが出来る。

【0023】本発明に於いて、アゾ化合物の金属錯体と720～850nmに大きな吸収を有する色素の使用割合は重量比で99：1～60：40が好ましい。アゾ化合物の金属錯体の使用割合が多すぎると780nmに於ける記録感度が低下し、又、少なすぎると780nmに於ける反射率が65%未満となり好ましくない。この記録感度と780nmに於ける反射率の点から前記色素の使用割合は95：5～70：30がより好ましい。

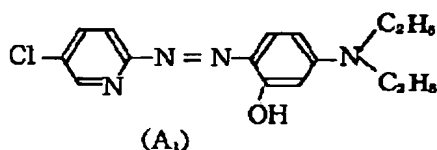
【0024】本発明に於いては、基板の上に直接又は無

50

機系又は有機系の下引き層を介して前記したアゾ化合物の金属錯体と、700～850nm に最大吸収を有する色素の混合物を含有する記録層を設ける。該記録層を設ける方法は、例えばスピンコート法、浸漬法、スプレー法、蒸着法等があるが、スピンコート法が簡便で好ましい。スピンコート法で成膜する際の塗布溶剤としては、テトラフルオロプロパノール、オクタフルオロペンタノール、テトラクロロエタン、ブromホルム、ジブromエタン、ジアセトンアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、乳酸メチル、3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブタノン、オクタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン等が好ましい。記録層を成膜する際に必要に応じてバインダーを併用することもできる。好ましいバインダーとしてはポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ニトロセルロース、酢酸セルロース、ケトン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラル、ポリカーボネート等が挙げられる。記録層の膜厚は通常50nm～1μm、好ましくは70nm～500nmである。

【0025】本発明に於いては、前記した色素を含有する記録層の上に反射層を設ける。反射層としては、金、銀、アルミニウム、銅、白金等の金属やこれらの金属を含有する合金を用いられる。反射層の膜厚は通常40nm～300nm、好ましくは60nm～200nmである。又、記録層と反射層の間に反射率の向上や記録特性の改善のために公知の無機系又は有機系の中間層を設けても良い。更に、本発明に於いては、記録層や反射層を保護するために、反射層の上に保護層を設けてもよい。保護層としては、紫外線硬化性アクリル樹脂、紫外線硬化性エポキシ樹脂、シリコーン系ハードコート樹脂等が用いられる。又、基板鏡面側に、表面保護やゴミ等の付着防止のために紫外線硬化樹脂、無機系薄膜等を成膜してもよい。

【0026】このようにして得られた本発明の光記録媒体はレーザー光を記録層に集束することにより記録や再\*



この光記録媒体をターンテーブルに乗せ、2.8m/sの線速で回転させながら、780nmの発振波長を有する半導体レーザーを搭載したドライブ（フィリップス製CDD-521）を用いて、レーザービームを基板を通してグループ上の記録層に集束するように制御しながら、記録レーザーパワーを変化させながらFM変調信号を記録した後、同じ装置を用いてレーザー出力を1mWにして記録した信号の読み出しを行った。9mWのレーザー出力の時が最もエラーレートが小さく（最適記録パワー）、 $3 \times 10^{-3}$ であった。又、未記録部の反射率は70%、ジッター24ns、変

\*生を行うことが出来る。本発明の媒体は、特に780nmのレーザー光で記録出来、且つ該光に対する反射率が65%以上得られ、CD-Rの規格であるオレンジブック規格を満足する。更に、620～690nmの光に対する反射率が20%以上得られ、次期の620～690nmのレーザーを搭載した高密度対応光ディスクプレーヤーでも再生可能である。次期の高密度対応プレーヤーに用いられる光の波長は620～690nmであるが、実用に供せられるレーザーの波長としては、例えば635nm又は680nm前後である。

【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、これらは単なる例示であり本発明の技術的範囲がこれにより限定して解決されるものではない。

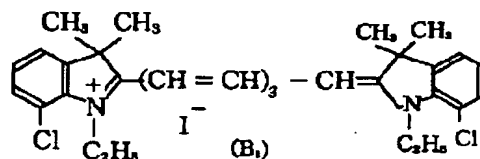
実施例1

厚さ1.2mm、直径120mmのスパイラル状のグループ（深さ140nm、幅0.4μm、ピッチ1.2μm）を有する射出成形ポリカーボネート基板のグループを有する面の中心部に、下記に示したアゾ化合物（A<sub>1</sub>）のNi錯体およびトリカルボシアニン色素（B<sub>1</sub>）〔化6〕を重量比90：10の割合の配合物の3.5重量%のオクタフルオロペンタノール溶液を滴下し、この樹脂基板を回転し、樹脂基板上に実質的に色素のみからなる記録層を成膜した。次にこの記録層の上に反射層として厚さ80nmの金薄膜をスパッターにより成膜した。

【0028】更にこの反射層の上に紫外線硬化樹脂（SD-17、大日本インキ製）をスピンコートし、紫外線を照射して膜厚5μmの保護層を成膜し、光記録媒体を製作した。尚、（A<sub>1</sub>）のアゾ金属錯体は膜を形成した状態での吸収ピーク波長は580nmで、500～600nmに大きな吸収を有し、（B<sub>1</sub>）のシアニン色素は吸収ピーク波長は800nmで、720～850nmに大きな吸収を有する。

【0029】

〔化6〕



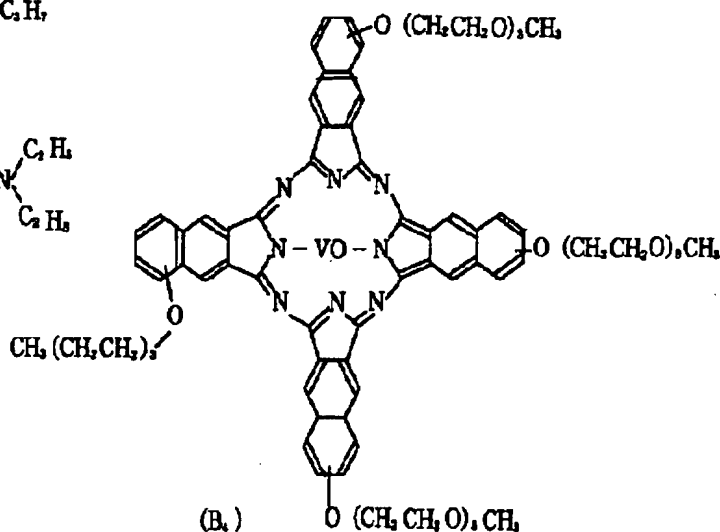
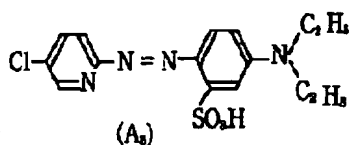
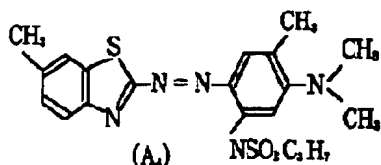
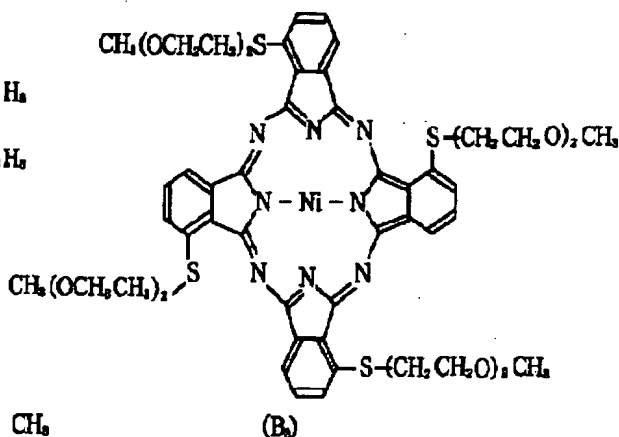
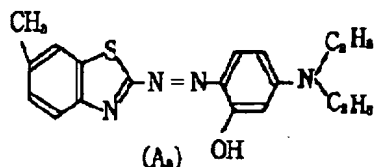
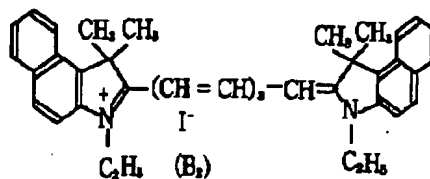
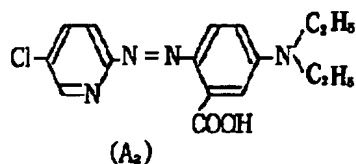
調度也十分大きく（詳細は〔表2〕にまとめた）、きわめて良好な記録、再生ができることが確認された。又、再生波形には殆ど歪は観測されなかった。

【0030】次にこの記録した媒体を635nmの半導体レーザーを搭載した高密度対応プレーヤーで信号の再生を行った。反射率は30%得られ、変調度も大きく、且つ記録部の反射率が減少するhigh to low記録であった。又、エラーレート及びジッター共に小さく、きわめて良好な再生ができ、再生光安定性も問題なかった。更に、680nmの半導体レーザーを搭載したプレーヤーで再生し

たところ、未記録部の反射率は26%、high to low 記録で、変調度も大きく、且つ、エラーレート及びジッターは小さくきわめて良好な再生が出来た。

【0031】実施例2～7

〔表1〕に記載したアゾ化合物(A) (A<sub>1</sub>～A<sub>5</sub>)の金属(M)錯体と700～850nmに大きな吸収を有する色素(B) (B<sub>1</sub>～B<sub>4</sub>)、〔化7〕を用いる以外は実\*



比較例1

国際出願公開W091/18950号の実施例5 (アゾ化合物の金属錯体とジカルボシアニン色素を40:60の割合で使用)に従って媒体を作り実施例1と同じ方法で評価した。780nmでの記録、再生は非常に良好であったが、635nmでの再生に於いては、反射率が9%と小さく、且つ

50

\*実施例1に準じて媒体を作り、評価した。780nm及び635nmでの再生結果を〔表2〕にまとめた。尚、全ての媒体はいずれもhigh to low記録で、780nm及び635nm共にエラーレート及びジッターは小さく、きわめて良好な再生ができ、再生光安定性も問題なかった。

【0032】

〔化7〕

変調度も殆ど得られず、再生は出来なかった。尚、該ジカルボシアニン色素の膜を形成した状態の最大吸収波長は690nmで、600～720nmに大きな吸収を有する。

【0033】比較例2

比較例1に於けるアゾ化合物の金属錯体とジカルボシアニン色素を重量比25:75で用いたこと以外は比較例



1と同じ方法で媒体を作り、評価した。635nm に於ける未記録部の反射率は30%得られたが、780nmでは記録パワーを15mWにしても殆ど記録できなかった。

#### 【0034】比較例3及び4

〔表1〕に記載したアゾ化合物(A)の金属(M)錯体と700~850nmに大きな吸収を有する色素(B)を用いる以外は実施例1に準じて媒体を作り、評価した。結果\*

\*は他の例とともに〔表2〕にまとめた。比較例3の媒体は780nmで記録パワーを15mWにしても記録出来なかった。又実施例4の媒体は高感度であったが、780nmでの反射率が低く、CD-ROMプレーヤーで再生できなかった。

#### 【0035】

##### 【表1】

NO	アゾ化合物の金属錯体			添加色素		* 使用割合
	(A)	(M)	吸収波	(B)	吸収波	
実施例2	A <sub>2</sub>	Co	610nm	B <sub>1</sub>	800nm	85:15
実施例3	A <sub>3</sub>	Ni	570nm	B <sub>2</sub>	820nm	80:20
実施例4	A <sub>4</sub>	Ni	600nm	B <sub>3</sub>	760nm	75:25
実施例5	A <sub>1</sub>	Ni	580nm	B <sub>4</sub>	780nm	95:5
実施例6	A <sub>5</sub>	Pd	605nm	B <sub>1</sub>	800nm	91:10
実施例7	A <sub>1</sub>	Ni	580nm	B <sub>1</sub>	800nm	75:25
比較例3	A <sub>1</sub>	Ni	580nm	B <sub>1</sub>	800nm	100:0
比較例4	A <sub>1</sub>	Ni	580nm	B <sub>1</sub>	800nm	55:45

\*使用割合・・アゾ化合物の金属錯体：添加色素(B)

#### 【0036】

##### ※ ※【表2】

NO	最適記録 パワー(mW)	780nm 再生		635nm 再生	
		反射率	変調度	反射率	変調度
実施例1	9.0	70	0.68	30	0.72
実施例2	8.4	68	0.71	28	0.73
実施例3	8.6	71	0.66	32	0.70
実施例4	8.8	68	0.70	26	0.75
実施例5	9.4	72	0.65	32	0.68
実施例6	8.5	67	0.70	28	0.73
実施例7	7.5	66	0.70	27	0.71
比較例1	11.2	75	0.65	9	0.30
比較例2	記録不能	78	—	30	—
比較例3	記録不能	74	—	37	—
比較例4	6.6	60	0.70	35	0.72

尚、変調度は通常 0.6以上得られればよい。

#### 【0037】実施例8

実施例1の媒体を用いて、680nmの半導体レーザーを搭載したドライブ、及び630nmのHe-Neレーザーを搭載したドライブを用いて記録及び再生を行った。両ドライブ共に良好な記録及び再生が出来た。

#### 【0038】

【発明の効果】本発明の記載特に実施例及び比較例から

明らかなように本発明に於いては、基板上に色素を含有する記録層、反射層、保護層を順次積層してなる光記録媒体に於いて、記録層にアゾ化合物の金属錯体と720~850nmに最大吸収を有する色素を用いることにより、780nmの光で記録及び再生が可能(オレンジブック規格を満足)で、且つ620~690nmのレーザーを用いて再生又は記録、再生が可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 広瀬 純夫  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72)発明者 詫摩 啓輔  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72)発明者 三沢 伝美  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内